

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-015680

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

---

(51)Int.Cl. G02F 1/1333  
G02F 1/135  
// C08J 5/18

---

(21)Application number : 06-149799

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 30.06.1994

(72)Inventor : TAMAYA AKIRA  
MASUMI TATSUO  
TSUMURA AKIRA  
TABATA SHIN  
MIZUNUMA MASAYA  
KOYAMA HITOSHI

---

(54) POLYMER DISPERSION LIQUID CRYSTAL COMPOSITE FILM, ITS PRODUCTION AND POLYMER DISPERSION LIQUID CRYSTAL OPTICAL ELEMENT USING THAT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain good characteristics with small hysteresis and high contrast by forming a composite film comprising a polymer matrix and a liquid crystal which is carried on fine particles with an anisotropic shape and dispersed and held in the polymer matrix.

CONSTITUTION: The liquid crystal dispersed in the polymer matrix is carried on fine particles having an anisotropic shape (such as nonspherical shape) and is formed into liquid crystal drops according to the shape of fine particles. Namely, when the polymer matrix precursor is polymerized to cause the phase separation between the liquid crystal and the polymer matrix, the liquid crystal grows with the fine particles as nuclei. Therefore, the shape of liquid crystal drops necessary to obtain the optimum electro-optical characteristics is controlled by changing the shape and kinds of fine particles. When the fine particles are in an anisotropic shape, the liquid crystal molecules are easily oriented in a specified longitudinal direction and the liquid crystal drops are easily made to have an anisotropic shape. Thereby, the optimum electro-optical characteristics with high contrast and small hysteresis are obtd.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-15680

(43)公開日 平成8年(1996)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1333			
	1/135			
// C 0 8 J	5/18			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平6-149799	(71)出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22)出願日	平成6年(1994)6月30日	(72)発明者	玉谷 晃 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	増見 達生 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	津村 順 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(74)代理人	弁理士 高田 守

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子分散液晶複合膜およびその製造方法並びにそれを用いた高分子分散液晶光学素子

(57)【要約】

【目的】 微粒子を選択することにより相分離構造を制御することが可能で、電気光学特性の優れた高分子分散液晶膜を得ることができる。

【構成】 高分子分散液晶複合膜は、液晶組成物と高分子マトリクスと粒径が0.5から1.0 $\mu$ mの範囲内にあるガラスファイバーとからなり、ガラスファイバーに担持された液晶組成物が高分子マトリクスに分散している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子マトリクスおよび非等方形状の微粒子に担持され、上記高分子マトリクスに分散保持された液晶を備えた高分子分散液晶複合膜。

【請求項2】 請求項1に記載のものにおいて、液晶は微粒子を核として成長したものであることを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項3】 請求項1または2に記載のものにおいて、微粒子がガラスファイバーであることを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項4】 高分子マトリクスおよびこの高分子マトリクスに分散保持された液晶を備えたものにおいて、重合により上記高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体が異なる反応性の重合性官能基を有することを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項5】 請求項4に記載のものにおいて、異なる反応性の重合性官能基が熱重合性官能基および光重合性官能基であることを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項6】 請求項5に記載のものにおいて、光重合性官能基がアクリル基およびメタクリル基であり、熱重合性官能基がエポキシ基であることを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項7】 請求項4ないし6の何れかに記載のものにおいて、高分子マトリクス前駆体が熱重合性化合物および光重合性化合物を含有することを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項8】 請求項4ないし6の何れかに記載のものにおいて、高分子マトリクス前駆体が同一分子内に熱重合性官能基および光重合性官能基を有する化合物を含有することを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項9】 異なる反応性の重合性官能基を有する高分子マトリクス前駆体と液晶を混合し、上記各官能基を段階的に反応させて、上記前駆体を段階的に重合し液晶と高分子マトリクスに相分離させる高分子分散液晶複合膜の製造方法。

【請求項10】 液晶および重合により高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体の混合物を重合して液晶と高分子マトリクスを相分離するものにおいて、上記混合物の粘度が40 c p s以上であることを特徴とする高分子分散液晶複合膜の製造方法。

【請求項11】 高分子マトリクスおよびこの高分子マトリクスに分散保持された液晶を備えたものにおいて、重合により上記高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体が外部エネルギーによって異性化する官能基を含有することを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項12】 請求項11に記載のものにおいて、高分子マトリクス前駆体が同一分子内に外部エネルギーによって異性化する官能基と重合性官能基とを有する化合物を含有することを特徴とする高分子分散液晶複合膜。

【請求項13】 外部エネルギーによって異性化する官

能基および重合性官能基を含有する高分子マトリクス前駆体と液晶との混合物を重合して、液晶と高分子マトリクスに相分離させた後、外部エネルギーにより上記官能基を異性化する高分子分散液晶複合膜の製造方法。

【請求項14】 請求項1ないし8、11および12の何れかに記載の高分子分散液晶複合膜と、この高分子分散液晶複合膜を介して設け、少なくとも一方が透明電極付きで、少なくとも一方に液晶駆動用のT F T (Thin Film Transistor)を形成した基板とを備えた高分子分散液晶光学素子。

【請求項15】 請求項1ないし8、11および12の何れかに記載の高分子分散液晶複合膜と、この高分子分散液晶複合膜を介して設け、少なくとも一方に光導電層を設けた透明電極付き基板とを備えた高分子分散液晶光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶が高分子マトリクスに分散保持された高分子分散液晶複合膜およびその製造方法並びにそれを用いた透過散乱型の高分子分散液晶光学素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶デバイスは、従来、刊行物（「液晶・応用編」岡野光治、小林駿介 共著）に示されているように、ネマティック液晶を使用したT N型やS T N型のものや強誘電性液晶を利用したものが実用されている。これらは、偏光板が必要であり、さらに配向処理を要するものでもある。近年、刊行物 {J. W. Doane, Liquid Crystals applications and uses, Vol. 1 Ed. B. Bahadur (World Scientific), P. 361~367(1990)} に示されているように、上記処理や偏光板を必要とせず明るくコントラストの良い液晶光学素子として、液晶を多孔体に含浸させたり、液晶をマイクロカプセル中に封入したり、液晶を高分子マトリクス中に分散保持した高分子分散液晶複合膜を用い、電界印加の有無により、透過と散乱とを制御する高分子分散液晶光学素子や、刊行物（特開平4-204820号公報）に示されているように、液晶層に透明なポリマー微粒子を混入させたもの等が注目されてきている。

【0003】 図1 (a) および (b) は従来の高分子分散液晶光学素子の構成図であり、透明電極1間の高分子マトリクス2中に小滴状の液晶組成物3を分散した構造をしており、電圧無印加時には液晶分子4は小滴内部で高分子マトリクス壁面に沿った配向をしている（図1 (a)）。この時、液晶小滴と高分子マトリクスの屈折率に十分な差があれば入射光5は散乱して散乱光6となる。この高分子分散型液晶セルに電圧を印加すると液晶の誘電率の異方性が正 ( $\Delta \epsilon > 0$ ) の場合、液晶分子は高分子マトリクス壁面の拘束から離れ、透明電極面に対し垂直に配向する（図1 (b)）。高分子マトリクスと

液晶分子の分子短軸方向の屈折率が近接しているとき、入射光は散乱することなく透過し透過光 7 となる。このように高分子分散液晶複合膜では偏光板を用いることなく散乱状態と透過状態の間で ON/OFF を行なうことができ、これにより非常に光の利用効率の高い表示を行なうことができる。なお、図 1 において、8 はガラス基板、9 はシール材である。しかしながら、高分子分散液晶複合膜の電気光学特性は、高分子マトリクスに分散した液晶の大きさや形等の相分離構造に大きく影響を受けるため、従来、高分子マトリクス前駆体を重合して高分子マトリクスとする時の重合温度や光強度により上記相分離構造を制御しようとしていた。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の重合温度や光強度では液晶の大きさを変化させることはできるがその形状は球形であり、形状を変化させることは容易にはできなかった。液晶が球形である高分子分散液晶複合膜は、ヒステリシスが大きくなるため、容易にヒステリシスが小さく良好な特性の高分子分散液晶複合膜を得ることが必要であった。また、上記従来の微粒子も、散乱光の増加や耐熱性向上のために用いられたものであり、上記相分離構造を制御するものではなかった。

【0005】本発明はかかる課題を解決するためになされたもので、ヒステリシスが小さくコントラストが大きい良好な特性を有する高分子分散液晶複合膜およびその製造方法並びにそれを用いた高分子分散液晶光学素子を得ることを目的とするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項 1 の高分子分散液晶複合膜は、高分子マトリクスと、非等方性形状の微粒子に担持され、上記高分子マトリクスに分散保持された液晶とを備えたものである。

【0007】請求項 2 の高分子分散液晶複合膜は、上記液晶が上記微粒子を核として成長したものである。

【0008】請求項 3 の高分子分散液晶複合膜は、上記請求項 1 または 2 において、微粒子がガラスファイバーのものである。

【0009】請求項 4 の高分子分散液晶複合膜は、高分子マトリクスに液晶が分散保持されたもので、特に重合により上記高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体が異なる反応性の重合性官能基を有するものである。

【0010】請求項 5 の高分子分散液晶複合膜は、請求項 4 において、異なる反応性の重合性官能基が熱重合性官能基および光重合性官能基のものである。

【0011】請求項 6 の高分子分散液晶複合膜は、請求項 5 において、光重合性官能基がアクリル基およびメタクリル基であり、熱重合性官能基がエポキシ基のものである。

【0012】請求項 7 の高分子分散液晶複合膜は、請求

項 4～6 において、高分子マトリクス前駆体が熱重合性化合物および光重合性化合物を含有するものである。

【0013】請求項 8 の高分子分散液晶複合膜は、請求項 4～6 において、高分子マトリクス前駆体が同一分子内に熱重合性官能基および光重合性官能基を有する化合物を含有するものである。

【0014】請求項 9 の高分子分散液晶複合膜の製造方法は、異なる反応性の重合性官能基を有する高分子マトリクス前駆体と液晶を混合し、上記各官能基を段階的に反応させて、上記前駆体を段階的に重合し液晶と高分子マトリクスに相分離させる方法である。

【0015】請求項 10 の高分子分散液晶複合膜の製造方法は、液晶と重合により高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体との混合物を、重合して液晶と高分子マトリクスを相分離する方法で、特に上記混合物の粘度が 40 c p s 以上のものである。

【0016】請求項 11 の高分子分散液晶複合膜は、高分子マトリクスに液晶が分散保持されたもので、特に重合により上記高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体が外部エネルギーによって異性化する官能基を含有するものである。

【0017】請求項 12 の高分子分散液晶複合膜は、請求項 11 において、高分子マトリクス前駆体が一分子中に外部エネルギーによって異性化する官能基と重合性官能基とを有するものである。

【0018】請求項 13 の高分子分散液晶複合膜の製造方法は、外部エネルギーによって異性化する官能基および重合性官能基を含有する高分子マトリクス前駆体と液晶との混合物を重合して、液晶と高分子マトリクスに相分離させた後、外部エネルギーにより上記官能基を異性化する方法である。

【0019】請求項 14 の高分子分散液晶光学素子は、上記高分子分散液晶複合膜と、この高分子分散液晶複合膜を介し、少なくとも一方が透明電極付きで、少なくとも一方に液晶駆動用の TFT (Thin Film Transistor) を形成した基板とで構成されるものである。

【0020】請求項 15 の高分子分散液晶光学素子は、上記高分子分散液晶複合膜と、この高分子分散液晶複合膜を介し、少なくとも一方に光導電層を設けた透明電極付き基板とで構成されるものである。

#### 【0021】

【作用】請求項 1 の発明において、高分子マトリクスに分散された液晶は、非等方性形状の微粒子に担持されており、微粒子の形に相当する液晶滴形状となり、ヒステリシスが小さくコントラストが大きい電気光学特性が優れた高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0022】請求項 2 の発明において、液晶が上記微粒子を核として成長したものであるので、特定の長手方向に液晶分子が配向しやすく、その形状が微粒子の形に相当しており、上記電気光学特性の優れた高分子分散液晶

複合膜を得ることができる。

【0023】請求項3の発明において、上記微粒子がガラスファイバーであると、微粒子が透明であり、しかも非等方形状であるのでさらにコントラストが大きい高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0024】請求項4の発明において、高分子マトリクス前駆体が異なる反応性の重合性官能基を有していると、液晶が非等方形状化するので、ヒステリシスが小さくコントラストが大きい電気光学特性が優れた高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0025】請求項5の発明において、上記高分子マトリクス前駆体が異なる反応性の重合性官能基が、光重合性官能基と熱重合性官能基であるので、各反応を段階的に起こしやすく容易に液晶が非等方形状化するので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0026】請求項6の発明において、光重合性官能基と熱重合性官能基が上記官能基であるので、各々の重合反応の差が大きく容易に液晶が非等方形状化するので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0027】請求項7の発明において、上記高分子マトリクス前駆体が光重合性化合物と熱重合性化合物を含有しているので、各混合割合により各反応割合を容易に制御することができ容易に液晶が非等方形状化するので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0028】請求項8の発明において、上記高分子マトリクス前駆体が上記光重合性官能基と熱重合性官能基を同一分子内に有しているので、構成が簡単で上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0029】請求項9の発明において、上記高分子マトリクス前駆体を段階的に反応させるので液晶の非等方形状化を可能にし、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜の製造方法を得ることができる。

【0030】請求項10の発明において、高分子マトリクス前駆体と液晶の混合物の粘度が40cps以上では、液晶の非等方形状化を可能にし、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜の製造方法を得ることができる。

【0031】請求項11の発明において、高分子マトリクス前駆体が外部エネルギーにより異性化する官能基を有しているので、液晶が非等方形状となり、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0032】請求項12の発明において、上記高分子マトリクス前駆体が一分子内に外部エネルギーにより異性化する官能基と重合性官能基を有しているので、構成が簡単で上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0033】請求項13の発明において、高分子マトリ

クス前駆体が外部エネルギーにより異性化する官能基を有しているので、液晶が非等方形状となり、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜の製造方法を得ることができる。

【0034】請求項14または15の発明において、上記高分子分散液晶複合膜を用いているので、コントラストが大きく焼き付き現象の防止された光学素子を得ることができる。

【0035】

10 【実施例】本発明に係わる非等方形状（例えば非球形状）の微粒子としては、液晶小滴成長の核となるものであれば特に制限はないが、例えばガラスファイバー（ガラス繊維）、シリカゲル（アエロジル、等）、SiNウイスカ（商品名：SNW#1-S、タテホ化学工業製）、アルミナ等が挙げられるが、特にガラスファイバーが細長い形状でありしかも無色透明であるため好ましい。また、上記微粒子の大きさとしては、光散乱を生じる必要からも粒径が3μm以下のものが望ましい。

20 【0036】即ち、高分子マトリクス前駆体が重合し、液晶と高分子マトリクスが相分離する時に、液晶が、微粒子を核として成長するため、最適な電気光学特性を得るために必要な液晶小滴の形状を、微粒子の形状および種類を変えることにより制御できる。微粒子が非等方形状であると特定の長手方向に液晶分子が配向しやすくなり、液晶小滴形状が非等方形状になりやすくなるため、コントラストが大きくヒステリシスの小さい最適な電気光学特性が得られる。例えば、液晶小滴の形状としては、ラグビーボール形状などが望ましいため、微粒子の形状もラグビーボール形状が望ましい。また微粒子により白濁度が高くなり電気光学特性が良くなる。

30 【0037】本発明に係わる重合により液晶を分散保持する高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体として、光重合性高分子化合物および熱重合性高分子化合物の少なくとも一種が用いられる。

40 【0038】上記光重合性高分子化合物としては、光重合活性基を一つ持つ単量体化合物（単官能モノマ）と二つ以上の光重合活性基を有する単量体化合物（多官能モノマ）またはオリゴマ（多官能オリゴマ）の混合物でもよく、それらの構成、組合せは特に限定するものではないが、単官能モノマと多官能モノマの混合物または単官能モノマと多官能オリゴマの混合物を用いることが膜強度が大きくなるため好ましい。

【0039】単官能モノマ、多官能モノマ、多官能オリゴマの分子構造は、アクリル基、メタクリル基、アリル基をはじめとする光重合活性基を有する化合物であればよく、その他の部分の分子構造を限定するものではない。

【0040】単官能モノマの例としてはラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベンジルアクリレー

ト、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、テトラフロロプロピルアクリレート、テトラフロロプロピルメタクリレート、トリフロロエチルアクリレート、トリフロロエチルメタクリレート等があげられる。

【0041】多官能モノマの例としては1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロペンタンジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等があげられる。

【0042】多官能オリゴマの例としてはエポキシアクリレート系オリゴマ（商品名：リポキシSP-1506、1507、1509等、昭和高分社製）、ウレタンアクリレート系オリゴマ（商品名：アートレジン3320HA、3320HB、3320HC、根上工業社製、商品名：アロニックスM-1100、1200、東亜合成社製、UX2201、3204、4101、5101、6101、7101、8101等、日本化薬社製）等があげられる。

【0043】また上記光重合性高分子化合物の重合に用いる光重合開始剤は光重合を開始するものであれば特に限定するものではなく、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系のいずれでもよく、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイル安息香酸メチル、2, 4-ジエチルチオキサントン等があげられる。

【0044】また、上記熱重合性高分子化合物として

は、熱重合活性基を一つ持つ単量体化合物（単官能モノマ）と二つ以上の熱重合活性基を有する単量体化合物

（多官能モノマ）またはオリゴマ（多官能オリゴマ）の混合物でもよく、それらの構成、組合せは特に限定するものではない。単官能モノマ、多官能モノマ、多官能オリゴマの分子構造は、エポキシ基をはじめとする熱重合活性基を有する化合物であればよく、その他の部分の分子構造を限定するものではない。

【0045】エポキシ樹脂として例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ノボラック系エポキシ樹脂などが挙げられる。また、これらのうち1種または数種を併用して用いることができる。

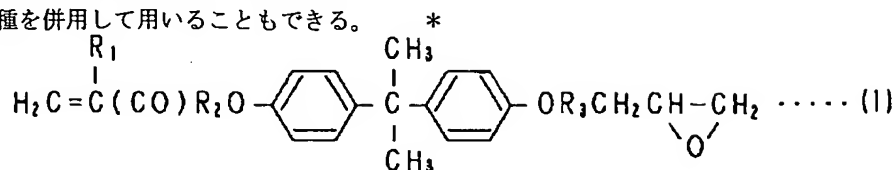
【0046】本発明で用いる熱重合性高分子マトリクスの重合促進剤としては、酸無水物が好ましく例えば無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水フタル酸等、またさらにアミン系化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン系化合物等が挙げられる。

【0047】本発明に係わる異なる反応性の重合性官能基を有する高分子マトリクス前駆体の重合性官能基の組み合わせとしては、例えばアクリル酸誘導体とメタクリル酸誘導体など、分子構造の異なる官能基が挙げられる。高分子マトリクス前駆体が異なる反応性の重合性官能基を有していると、一方の反応の重合で相分離が起こり液晶成長が制御されて液晶が小滴化され、他方の反応の重合で小滴化された液晶が変形を受け非等形状化することができ、高分子分散液晶複合膜のヒステリシスが小さく、コントラストが大きくなる。

【0048】異なる反応性重合性官能基を有する高分子マトリクス前駆体として、熱重合性化合物と光重合性化合物の混合物を用いると、各反応を段階的に起こしやすく容易に液晶を非等形状化することができるので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。例えば光硬化性高分子マトリクス前駆体として、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体を、熱硬化性高分子マトリクス前駆体が化合物中にエポキシ基を有するモノマあるいはオリゴマであるものを用いることができ、この場合、各々の重合反応の差が大きく容易に液晶を非等形状化することができるので、優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。また、上記高分子マトリクス前駆体が光重合性化合物と熱重合性化合物を含有しておれば、各混合割合により各反応割合を容易に制御することができ容易に液晶を非等形状化することができるので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。さらに、異なる反応性重合性官能基を有する高分子マトリクス前駆体として、同一分子内に光反応性官能基および熱反応性官能基を共に有するもの

を用いることができ、例えば、下記一般式(1)に示されるような化合物などが挙げられる。また、これらのうち1種または数種を併用して用いることもできる。

\*【0049】  
【化1】



【0050】{式中、 $\text{R}_1$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2$ は $(\text{C}_6\text{H}_5)$ または $(\text{OCH}_2)$ 、 $\text{R}_3$ は $(\text{CH}_2)$ または $(\text{OCH}_2)$ 、 $m$ は1~20の整数、 $n$ は1~20の整数を示す。}

【0051】本発明に係わる外部エネルギーにより異性化する官能基を含有する高分子マトリクス前駆体としては、高分子マトリクス前駆体に外部エネルギーにより異性化する化合物を含有するものがあり、上記化合物としては、例えばアゾ系化合物、スチルベン化合物、スピロピラン化合物およびフルギド類のフォトクロミック化合物等がある。高分子マトリクス前駆体が外部エネルギーにより異性化する官能基を有していると、高分子マトリクス前駆体が重合し液晶が結晶成長した後、外部エネルギーにより異性化することにより高分子マトリクスの構造を変化させ、上記成長した液晶が変形を受け非等方性形状となり、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。高分子マトリクス前駆体に、同一分子内に外部エネルギーにより異性化する官能基と光重合性官能基を有する化合物としては、アゾ系化合物、スチルベン化合物、スピロピラン類、フルギド類等のフォトクロミック化合物と上記重合性高分子化合物のモノマを結合した化合物が挙げられる。

【0052】また、高分子マトリクス前駆体と液晶の混合物の粘度が40cps以上では上記高分子マトリクス前駆体重合時に、等方的な液晶成長が抑えられ液晶が非等方性形状となり、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができ、40cps未満では上記効果が得られない。

【0053】図2は、標準的な高分子分散液晶複合膜の電圧—透過率曲線図を示す。図中の記号および下記実施例において特性評価に使用した記号を以下に示す。

A：電圧降下時の電圧—透過率曲線

B：電圧昇圧時の電圧—透過率曲線

$T_0$ ：印加電圧0の時の光透過率(%) (白濁度)

$T_{100}$ ：印加電圧を増加させていき光透過率がほとんど増加しなくなったときの光透過率(%) (透明度)

$V_{90}$ ： $T_0$ を0%、 $T_{100}$ を100%とした時光透過率が90%となる印加電圧(飽和電圧)

$V_{50}$ ： $T_0$ を0%、 $T_{100}$ を100%とし、印加電圧を増加させていった時、光透過率が50%となる印加電圧

$V_{10}$ ： $T_0$ を0%、 $T_{100}$ を100%とし、印加電圧を増

加させていった時、光透過率が10%となる印加電圧  
 $V_{50}$ ： $T_0$ を0%、 $T_{100}$ を100%とし、印加電圧を飽和電圧から減少させていった時、光透過率が50%となる印加電圧

C：印加電圧が $V = (V_{50} + V_{50}') / 2$ の時の昇圧時と降圧時の光透過率の差(%) (ヒステリシス)

【0054】実施例1. 液晶組成物E8(商品名、メルク社製)80部と、2-エチルヘキシルアクリレート13.7部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体と、粒径が0.5から1.0 $\mu\text{m}$ の範囲内にあるガラスファイバー1部とを混合し、その混合物を2枚のITO電極付きガラス基板に挟み込んだ。次に、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射することにより、ガラスファイバーを核として成長した上記液晶組成物が高分子マトリクスに分散保持され、厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の一実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0$ が1.03%、 $T_{100}$ が85.3%、ヒステリシス5.1%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0055】実施例2. 液晶組成物E8(商品名、メルク社製)80部と、2-エチルヘキシルアクリレート13.7部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体と、粒径が0.1から1.4 $\mu\text{m}$ の範囲内にあるシリカゲル1部とを混合し、その混合物を2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射し、実施例1と同様に、厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0$ が0.91%、ヒステリシス6.1%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0056】実施例3. 液晶組成物E8(商品名、メルク社製)80部と、2-エチルヘキシルアクリレート13.7部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部およ



び光重合開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体と、粒径が0.2から0.5 $\mu\text{m}$ の範囲内にある非球形であるSiNウィスカ1部とを混合し、その混合物を2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射し、実施例1と同様に厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、T<sub>0</sub>が1.03%、ヒステリシス5.1%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0057】実施例4. 常光屈折率n<sub>o</sub>が1.525の液晶組成物E8（商品名、メルク社製）80部と、2-エチルヘキシルアクリレート13.7部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン3部から成る高分子マトリクス前駆体と、粒径が0.5から1.5 $\mu\text{m}$ の範囲内にある屈折率1.500のガラスファイバー1部とを混合し、その混合物を2枚のITO電極付きガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射し、実施例と同様に、厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、T<sub>0</sub>が1.13%、T<sub>100</sub>が88.0%、ヒステリシス4.3%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。即ち、微粒子の平均屈折率と液晶の常光屈折率の差が±0.05以下であるのが望ましく、電圧印加時の透過率が向上し、高い階調能を有する表示画像を得ることができる。

【0058】比較例1. 実施例1の高分子マトリクス前駆体から、ガラスファイバーを除く他は実施例1と同様にして、膜厚11.2 $\mu\text{m}$ の高分子分散液晶複合膜が2枚のITO電極付きガラス基板に挟み込まれている高分子分散液晶光学素子を得、その電気光学特性を測定したところ、T<sub>0</sub>が2.53%、T<sub>100</sub>が80.3%、ヒステリシス13.16%などコントラストが十分でなくヒステリシスの大きい劣った電気光学特性しか得られなかった。

【0059】実施例5. 液晶組成物E8（商品名、メルク社製）80部と、2-エチルヘキシルアクリレート6.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート6.3部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込んだ。次に、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射すると、上記重合性官能基の反応速度が速い方

反応が先に終結し、段階的に重合反応が起こり、厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、T<sub>0</sub>=0.98%、T<sub>100</sub>=81.0%、ヒステリシス4.2%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0060】実施例6. 液晶組成物E8（商品名、メルク社製）80部と、2-エチルヘキシルアクリレート6.3部、アリルアクリレート6.3部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を20秒照射し、次に更に紫外線を40秒照射し、実施例5と同様に厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、T<sub>0</sub>=0.99%、T<sub>100</sub>=82.3%、ヒステリシス4.6%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0061】実施例7. 液晶組成物E8（商品名、メルク社製）80部と、ラウリルアクリレート10.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート2.3部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、重合性高分子前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を25℃に保ちながら、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射し、実施例5と同様に、厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、T<sub>0</sub>=1.01%、T<sub>100</sub>=80.9%、ヒステリシス5.6%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0062】実施例8. 液晶組成物E8（商品名、メルク社製）80部と、2-エチルヘキシルアクリレート10.3部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂3.0部、無水メチルテトラヒドロフタル酸0.5部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、70mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒照射した後、150度で30分加熱し、段階的に重合反応が起こり、厚さが11.2 $\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、T<sub>0</sub>=1.02%、T<sub>100</sub>=83.5%、ヒステリシス6.6%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0063】実施例9. 液晶組成物E8（商品名、メル

ク社製) 80部と、2-エチルヘキシルアクリレート10.3部、一般式(1)で表される化合物の中で $n=3$ の化合物3.0部、無水メチルテトラヒドロフタル酸0.5部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒照射した後、 $150^\circ\text{C}$ で30分加熱し、実施例8と同様に、厚さが $11.2\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0=0.95\%$ 、 $T_{100}=82.5\%$ 、ヒステリシス3.4%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0064】比較例2. 液晶組成物E8 (商品名、メルク社製) 80部と、ラウリルアクリレート12.6部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体の温度を調節しながら、 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒照射し、高分子分散液晶複合膜の厚さが $11.2\mu\text{m}$ の高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0=2.66\%$ 、 $T_{100}=80.1\%$ 、ヒステリシスが15.6%となり劣った電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子しか得られなかった。

【0065】実施例10. 液晶組成物E8 (商品名、メルク社製) 80部と、2-エチルヘキシルアクリレート10部、ウレタンアクリレート系オリゴマ9.6部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る粘度が $45\text{cps}$ である高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体の温度を調節しながら、 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒照射し、厚さが $11.2\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0=1.02\%$ 、 $T_{100}=83.5\%$ 、ヒステリシス1.6%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0066】実施例11. 液晶組成物E8 (商品名、メルク社製) 80部、2-エチルヘキシルアクリレート5部、ラウリルアクリレート5部、ウレタンアクリレート系オリゴマ7.5部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る粘度が $60\text{cps}$ である高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体の温度を調節しながら、 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒照射

し、厚さが $11.2\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0=1.01\%$ 、 $T_{100}=85.6\%$ 、ヒステリシス2.0%など非常に良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子が得られた。

【0067】比較例3. 液晶組成物E8 (商品名、メルク社製) 80部、2-エチルヘキシルアクリレート7部、ラウリルアクリレート7部、ウレタンアクリレート系オリゴマ4.5部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る粘度が $34\text{cps}$ である高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体の温度を調節しながら、 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒照射し、厚さが $11.2\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0=2.8\%$ 、 $T_{100}=80.1\%$ 、ヒステリシス12.0%などの劣った電気光学特性を有する高分子分散液晶光学素子しか得られなかった。

【0068】実施例12. 液晶組成物E8 (商品名、メルク社製) 80部と、2-エチルヘキシルアクリレート12.6部、ウレタンアクリレートオリゴマ5.9部、光異性化合物1'- (βアクリロキシヘキシル) -3', 3'-ジメチル-6-ニトロスピロ(2H-1-ベンゾチオピラン-2, 2'-インドリン) 5部および光重合開始剤2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1部から成る高分子マトリクス前駆体とを、2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、高分子マトリクス前駆体が等方性液体状態となるように基板全体を $25^\circ\text{C}$ に保ちながら、波長 $400\text{nm}$ 、照度 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒照射して重合性官能基を重合した。さらに、波長 $700\text{nm}$ の光を照射して異性化し、高分子分散液晶厚さが $11.2\mu\text{m}$ の本発明の他の実施例の高分子分散液晶複合膜を用いた高分子分散液晶光学素子を得た。その結果、 $T_0=1.18\%$ 、 $T_{100}=82.3\%$ 、ヒステリシス7.0%など良好な電気光学特性を有する高分子分散液晶複合膜がえられた。

【0069】以上の様に、実施例1から12は低電圧で駆動可能な高分子分散液晶複合膜を用いた光学素子であり、動画表示時に中間調表示が容易でかつ焼き付き現象の生じない表示素子を与えることができる。また調光硝子として窓硝子などに使用でき、遮光と透過を切り変えるシャッター機能を付加した窓などに広く応用できる。

【0070】実施例13. 高分子分散液晶光学素子として、実施例1~12の高分子分散液晶複合膜を介して、一方が透明電極付きで、もう一方が液晶駆動用のTFTを形成した基板を設けたセルギャップが $10\mu\text{m}$ の35万画素ポリシリコンTFT高分子分散液晶光学素子を作製した。この様に作製したポリシリコンTFT高分子分散液晶光学素子を3枚利用し、図3に示した光学系でプ

10

20

30

40

50

ロジェクションTVを試作した。図3は本発明の高分子分散液晶光学素子を用いたプロジェクションTVの光学系を示す構成図であり、13は高分子分散液晶光学素子、14は投射レンズ、15はピンホール、16はダイクロミックミラー、17は光源である。光源17に250Wのメタルハライドランプを用い対角60インチのゲイン5のスクリーンに投射した。動画表示した時に、コントラストが高く、残像現象や焼き付き現象が見られず、鮮明な画像が得られた。

【0071】比較例4. 比較例1の高分子分散液晶複合膜を用い、セルギャップを10 $\mu$ mの35万画素ポリシリコンTFT高分子分散液晶光学素子を作製した。この用に作製したポリシリコンTFT高分子分散液晶光学素子を3枚利用し、図3に示した光学系でプロジェクションTVを試作した。光源17に250Wのメタルハライドランプを用い対角60インチのゲイン5のスクリーンに投射した。動画表示した時に、コントラストが低く、残像現象が見られ鮮明な画像が得られなかった。

【0072】実施例14. 図4は本発明の実施例の高分子分散液晶光学素子である空間変調素子の断面構成図であり、18はガラス基板、19は透明電極、20は光導電層、21は誘電体ミラー、22は高分子分散液晶複合膜である。このライトバルブの作製方法を以下に示す。まず、ガラス基板18の表面にITOからなる透明電極19をスパッタ法により形成した。次に、この表面にアモルファスシリコンからなる光導電層20をプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) により形成した。アモルファスシリコンは高抵抗を得るために少量のボロンをドーピングした。この後、アモルファスシリコンの表面に、蒸着により誘電体ミラー21を形成した。この積層基板とITOを蒸着したガラス基板をスペーサーを挟んで張り合わせ、そこに実施例1~12の高分子分散液晶複合膜を用い目的の空間変調素子を得た。この空間変調素子を図5の光学系に設置し、電圧を印加した状態で1kWメタルハライド光源の読み出し光を照射したところ、最大73%以上の高い反射率を示した。図5は本発明の実施例の空間変調素子を用いた光学装置の構成図であり、23は書き込み光源、24は高分子分散液晶複合膜空間変調素子、25は電源装置、26は偏光ビームスプリッタ、27は読みだし光、28は投射スクリーンである。反射光をスクリーンに投影すると焼き付き現象のない、コントラスト100以上、高輝度1700ルクスの表示が得られた。

【0073】さらに、上記本発明の実施例の高分子分散液晶光学素子は、中間調を表示するために必要な電圧を印可した場合、電圧の昇圧時と降圧時で透過率の差が非常に小さいために、動画表示時の中間調の表示が容易にできるという利点を有する。

【0074】

【発明の効果】請求項1または2の発明によれば、例え

ば非等方形状の微粒子を核として成長することにより、上記微粒子に担持された液晶が非等方形状であるので、ヒステリシスが小さくコントラストが大きい電気光学特性が優れた高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0075】請求項3の発明によれば、上記微粒子がガラスファイバーであると、さらにコントラストが大きい高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0076】請求項4の発明によれば、高分子マトリクスに液晶が分散保持されたもので、特に重合により上記高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体が異なる反応性の重合性官能基を有するので、上記液晶が非等方形状化し、ヒステリシスが小さくコントラストが大きい優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0077】請求項5または6の発明によれば、上記異なる反応性の重合性官能基がエポキシ基等の熱重合性官能基およびアクリル基およびメタクリル基等の光重合性官能基であるので、容易に液晶を非等方形状とできるので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0078】請求項7の発明によれば、上記高分子マトリクス前駆体が熱重合性化合物および光重合性化合物を含有するので、各混合割合により各反応割合を容易に制御することができ容易に液晶を非等方形状とできるので、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

【0079】請求項8の発明によれば、上記高分子マトリクス前駆体が同一分子内に熱重合性官能基および光重合性官能基を有する化合物を含有するので、構成が簡単で上記特性の優れた高分子分散液晶複合膜を得ることができる。

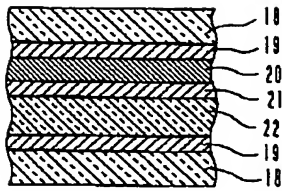
【0080】請求項9の発明によれば、異なる反応性の重合性官能基を有する高分子マトリクス前駆体と液晶を混合し、上記各官能基を段階的に反応させて、上記前駆体を段階的に重合し液晶と高分子マトリクスに相分離させるので、液晶の非等方形状化を可能にし、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜の製造方法を得ることができる。

【0081】請求項10の発明によれば、液晶と重合により高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体との混合物を、重合して液晶と高分子マトリクスを相分離する方法で、特に上記混合物の粘度が40cps以上であるので、液晶の非等方形状化を可能にし、上記優れた特性の高分子分散液晶複合膜の製造方法を得ることができる。

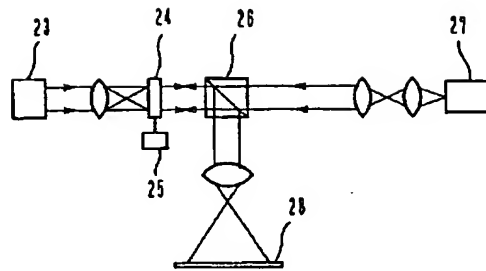
【0082】請求項11の発明によれば、高分子マトリクスに液晶が分散保持されたもので、特に重合により上記高分子マトリクスとなる高分子マトリクス前駆体が外部エネルギーによって異性化する官能基を含有するの



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 田畑 伸  
 尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機  
 株式会社材料デバイス研究所内

(72) 発明者 水沼 昌也  
 尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機  
 株式会社材料デバイス研究所内

(72) 発明者 小山 均  
 尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機  
 株式会社材料デバイス研究所内